

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-243265

(43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int. Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 2002-042567 (71)Applicant : NEC TOKIN CORP

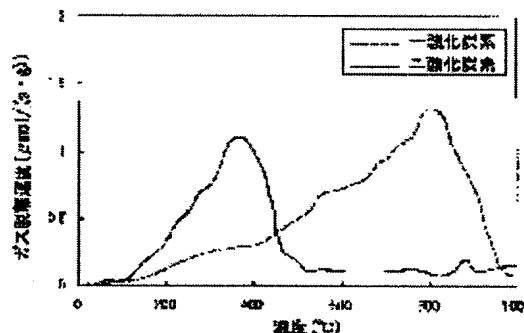
(22)Date of filing : 20.02.2002 (72)Inventor : OIZUMI WATARU

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electric double layer capacitor that is reliably used for a long time by suppressing the amount of the gas generated inside the capacitor elements.

SOLUTION: In an electric double layer capacitor that is formed at the contact surface of the electrolyte and the sheet electrodes of one body which consists of a polarizable electrode layer containing activated carbon powder, conductive powder, and binder, and a collector foil consisting of a metal foil, the surface functional group amount is made 1000 $\mu\text{mol/g}$ or less for the carboxy group, quinone group, and hydroxy group and lactone group on the surface of the activated carbon powder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-243265

(P2003-243265A)

(43) 公開日 平成15年8月29日 (2003.8.29)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

テーマコード* (参考)

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-42567(P2002-42567)

(22) 出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(71) 出願人 000134257

エヌイーシートーキン株式会社

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 大泉 亘

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

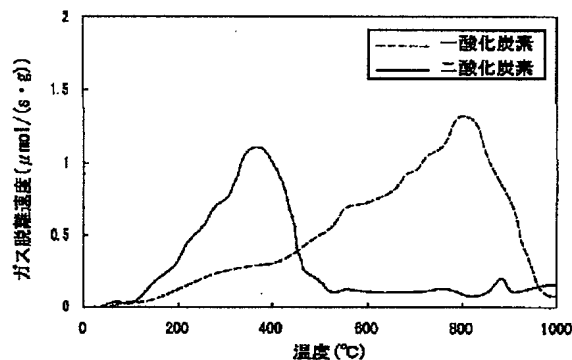
株式会社トーキン内

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 キャパシタ素子内部に発生するガス量を抑え、長期信頼性の優れた電気二重層キャパシタを得る。

【解決手段】 活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液の接触面で形成される電気二重層キャパシタにおいて、活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量を1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下とする電気二重層キャパシタとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液とで形成される電気二重層キャパシタにおいて、前記活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量が $1000\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液とで形成される電気二重層キャパシタにおいて、前記活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基及びラクトン基の表面官能基量が $250\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液とで形成される電気二重層キャパシタにおいて、前記活性炭粉末表面に存在する表面官能基量が $1250\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 前記電気二重層キャパシタにおいて、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法にて 1000°C まで昇温することで発生する一酸化炭素の発生量が $1000\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いたことを特徴とする請求項1及び3記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】 前記電気二重層キャパシタにおいて、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法にて 1000°C まで昇温することで発生する二酸化炭素の発生量が $250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いたことを特徴とする請求項2及び3記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】 前記電気二重層キャパシタにおいて、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法にて 1000°C まで昇温することで発生する一酸化炭素と二酸化炭素の発生総量が $1250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いたことを特徴とする請求項2及び3記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長期信頼性に優れた電気二重層キャパシタに関するもので、特に分極性電極層を形成する活性炭粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、ニッケル-カドニウム二次電池と比較して充電容量は60分の1程度と低いものの、充放電時に化学反応を伴う二次電池とは異なり、原理的にイオンの吸脱着を利用した充放電機構であるため充放電による劣化が少なく、短時間で充電で

きる特徴を有している。また、同様な理由で充放電サイクルも半永久的であり、使用温度範囲も二次電池よりも広いことが特徴となっている。

【0003】図2は、電気二重層キャパシタ素子の説明図である。また、図3は、図2の電気二重層キャパシタ素子を用いた巻回型電気二重層キャパシタの断面図である。巻回型電気二重層キャパシタでは、アルミニウムエッチング箔からなる正極集電体箔1、負極集電体箔2に活性炭粉末、導電材およびバインダを混練した電極材を塗布することで分極性電極層3を設置し、しかる後、分極性電極を塗布していない露出面に正極リード端子4、負極リード端子5をそれぞれ、かしめにより接続して、集電体箔上にリード端子を取り付ける。その後、セパレータを挟んで正極集電体箔と負極集電体箔の各分極性電極層を対向させ、かつ、その一方の露出面にセパレータを配置して渦巻き状に巻回してキャパシタ素子が得られる。

【0004】このキャパシタ素子に電解液を含浸して金属ケースに収納し、キャパシタ素子から引き出されたリード端子を貫通させたガスケット6を金属ケース開口部に組み込み、ケース8の開口部をカーリング加工して封止されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の方法で作製された電気二重層キャパシタの中には、通電試験を行うと、電気二重層キャパシタ内部にガスが発生することで電気二重層キャパシタ内部の圧力上昇が起き、最悪の場合、金属ケースの破裂を引き起こしてしまう問題がある。

【0006】本発明は、上記従来の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、キャパシタ素子内部に発生するガス量を抑え、長期信頼性の優れた電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量が $1000\mu\text{mol/g}$ 以下、またはカルボキシル基及びラクトン基の表面官能基量が $250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末、あるいは表面官能基量が $1250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を採用し、この活性炭粉末、導電材およびバインダからなる分極性電極層を金属箔上に塗布したシート状分極性電極を用いて電気二重層キャパシタを作製する。

【0008】上記活性炭粉末の表面官能基量は、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法において、活性炭粉末を 1000°C まで昇温することでカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基が脱離する事で発生する一酸化炭素の発生量が $1000\mu\text{mol/g}$ 以下あるいはカルボキシル基及びラク

トン基の脱離する事で発生する二酸化炭素の発生量が $250\mu\text{mol/g}$ 以下、または表面官能基の脱離によって発生する一酸化炭素と二酸化炭素の発生総量が $1250\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする活性炭粉末を用いて電気二重層キャパシタを作製する。

【0009】即ち、本発明は、活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液とで形成される電気二重層キャパシタにおいて、前記活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量を $1000\mu\text{mol/g}$ 以下とする電気二重層キャパシタである。

【0010】また、本発明は、活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液とで形成される電気二重層キャパシタにおいて、前記活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基及びラクトン基の表面官能基量を $250\mu\text{mol/g}$ 以下とする電気二重層キャパシタである。

【0011】また、本発明は、活性炭粉末、導電材粉末、及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液とで形成される電気二重層キャパシタにおいて、前記活性炭粉末表面に存在する表面官能基量を $1250\mu\text{mol/g}$ 以下とする電気二重層キャパシタである。

【0012】また、本発明は、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法にて 1000°C まで昇温することで発生する一酸化炭素の発生量が $1000\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いた電気二重層キャパシタである。

【0013】また、本発明は、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法にて 1000°C まで昇温することで発生する二酸化炭素の発生量が $250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いた電気二重層キャパシタである。

【0014】また、本発明は、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法にて 1000°C まで昇温することで発生する一酸化炭素と二酸化炭素の発生総量が $1250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いた電気二重層キャパシタである。

【0015】

【作用】斯かる本発明のように、活性炭粉末の表面官能基量を所定量以下にすることで、表面官能基を介した反応を制御することが可能となる。この結果、キャパシタ内部に発生するガス量を抑えることができるため、金属ケースの破裂が起きず長期信頼性に優れた電気二重層キャパシタを提供することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に使用する活性炭粉末には、椰子殻、木粉などの植物系原料、石炭、ピッチ、コ

ールタルなどの化石系原料やフェノール樹脂等の合成樹脂系などが使用できる。また、賦活方法にも水蒸気や二酸化炭素による賦活法や溶融 KOH 賦活法等の薬品賦活法などが挙げられ、様々な活性炭粉末を使用することができる。

【0017】活性炭粉末の表面には、ミクロ孔からメソ孔領域($0.5\sim 4\text{nm}$)の細孔径を有するのが好ましい。また、比表面積が $600\text{m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭粉末は、細孔が発達していないため十分な静電容量を取り出すことができず、また比表面積が $3000\text{m}^2/\text{g}$ 以上では、活性炭粉末の充填密度が小さくなるため、分極性電極単位体積当たりの静電容量が小さくなってしまう。このため、比表面積が $600\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末を使用するのが望ましい。

【0018】ここで、本発明によれば、活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量が $1000\mu\text{mol/g}$ 以下、またはカルボキシル基及びラクトン基の表面官能基量が $250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末、あるいは表面官能基量が $1250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いるのが大きな特徴である。

【0019】また、上記活性炭粉末の表面官能基量は、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法において、活性炭粉末を 1000°C まで昇温することでカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基が脱離する事で発生する一酸化炭素の発生量が $1000\mu\text{mol/g}$ 以下あるいはカルボキシル基及びラクトン基の脱離する事で発生する二酸化炭素の発生量が $250\mu\text{mol/g}$ 以下、または表面官能基の脱離によって発生する一酸化炭素と二酸化炭素の発生総量が $1250\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いるのが大きな特徴である。

【0020】上記の昇温脱離法を説明すると、固体表面を加熱すると吸着している化学種は、脱離、分解、反応などを起こし、気相に放出されたガスを四重極質量分析器を用いて成分の同定、脱離量の時間変化を測定することで、表面での吸着種の同定、吸着種、反応速度についての情報を取り出す方法である。

【0021】図1に、その一例として、活性炭粉末を昇温脱離法にて測定して得られた結果を示す。活性炭粉末をヘリウム気流下 1000°C まで加熱することで、表面官能基の脱離によって、図1のように、一酸化炭素と二酸化炭素の脱離曲線が得られ、ガスの脱離量の増加に伴いピークは大きくなっていく。この脱離曲線とバックグラウンドで囲まれた面積を積分することで、脱離量を定量することが可能となる。

【0022】一般に、活性炭粉末の表面には、カルボキシル基、キノン基、水酸基、ラクトン基等の表面官能基が存在しており、活性炭粉末の昇温脱離を行うと、水酸基、カルボニル基、キノン基は一酸化炭素として脱離

し、カルボキシル基、ラクトン基は二酸化炭素として脱離する。これらの表面官能基は、それぞれ異なる温度で一酸化炭素や二酸化炭素として脱離してくるが、測定する活性炭粉末の構造や測定装置によって発生温度が異なるため、個々の表面官能基量を定量することは難しい。このため、活性炭粉末の表面官能基を昇温脱離法にて評価する際は、同一ガスとして発生する官能基の総量を定量するのが望ましい。

【0023】図2は、本発明の実施の形態による電気二重層キャパシタ素子の説明図である。図3は、図2の電気二重層キャパシタ素子を用いた巻回型電気二重層キャパシタの断面図である。

【0024】以下に、図3の巻回型電気二重層キャパシタ素子の断面図を用いて説明する。本発明において、正極あるいは負極の電極体は、上記の活性炭粉末を主成分とする分極性電極を集電体と一体化させたものである。ただし、活性炭粉末だけでは導電性が低いため、高導電性カーボンブラックを5〜30重量%程度を添加するのがより好ましい。

【0025】分極性電極層は、3〜20重量%程度のバインダを含んで作製させるのが好ましく、ポリテトラフルオロエチレンが耐熱性、耐薬品性、シート強度の観点から好ましい。分極性電極の作製方法として例を挙げると、活性炭粉末とカーボンブラックをバインダにて混練し、次いで圧延を行いシート状に成形する。得られたシート状の分極性電極層は、導電性カーボンペーストを用いてアルミニウム、ニッケルなどの粗面化された集電体箔に接着し加熱乾燥することで一体化を行い、これを分極性電極シートとする。あるいは、分極性電極層と集電体箔を圧延することにより、前記分極性電極層を前記集電体箔に圧着させる方法でも良い。分極性電極層は、集

電体箔の片面に接着してもよいし、両面に接着してもよい。また、メチルセルロースやポリフッ化ビニリデン等のバインダを溶媒に溶解した溶液に炭素材料を分散させてスラリーとし、該スラリーを集電体箔の片面あるいは両面に塗工することで分極性電極シートを作製してもよい。

【0026】このようにして形成された正負極の分極性電極シートは、セパレータを挟んで正負極分極性電極の各分極性電極層シートを対向させ、かつ、その一方の露出面にセパレータを配置して渦巻き状に巻回してキャパシタ素子が得られる。本発明の電気二重層キャパシタでは、短絡の心配がなくなり、従来より薄いセパレータを用いることが可能となるため、キャパシタ素子の体積効率が向上し、静電容量が増加させた電気二重層キャパシタを提供することができる。

【0027】

【実施例】実施例（実施例1〜10）により、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】（実施例）フェノール系活性炭粉末0.1gを昇温脱離測定用の石英管セルに詰め込み、その石英管セルを日本ベル社製自動昇温脱離スペクトル装置TPD-I-A Tに取り付けた。石英管セルは、50cc/minでヘリウムを流しながら昇温速度10℃/minで1000℃まで加熱し、脱離してきた一酸化炭素および二酸化炭素を四重極型質量分析器を用いて脱離量の時間変化を測定した。この脱離曲線とバックグラウンドで囲まれた面積を積分することで、脱離ガスの定量を行い、得られた値を表1（実施例1〜10）に示した。

【0029】

【表1】

| | COの 発生量 ($\mu\text{mol/g}$) | CO ₂ の 発生量 ($\mu\text{mol/g}$) | COとCO ₂ の発生総量 ($\mu\text{mol/g}$) | 70℃, 2.8 V, 1000時間での 電圧印加試験後 の静電容量変化率 | 70℃, 2.75 V 1000時間電圧 印加試験後 の不具合数 (100個中) |
|-------|-------------------------------------|---|--|--|--|
| 実施例1 | 1000 | 250 | 1250 | -15% | 0 |
| 実施例2 | 980 | 230 | 1210 | -14% | 0 |
| 実施例3 | 700 | 190 | 890 | -11% | 0 |
| 実施例4 | 670 | 170 | 840 | -11% | 0 |
| 実施例5 | 500 | 100 | 600 | -10% | 0 |
| 実施例6 | 470 | 90 | 560 | -9% | 0 |
| 実施例7 | 440 | 85 | 525 | -9% | 0 |
| 実施例8 | 430 | 80 | 510 | -9% | 0 |
| 実施例9 | 400 | 60 | 460 | -8% | 0 |
| 実施例10 | 350 | 40 | 390 | -7% | 0 |
| 比較例1 | 1300 | 400 | 1700 | -20% | 7 |
| 比較例2 | 1250 | 430 | 1680 | -19% | 5 |
| 比較例3 | 1110 | 380 | 1490 | -17% | 4 |
| 比較例4 | 1050 | 280 | 1320 | -15% | 2 |

【0030】実施例に示した活性炭粉末とカーボンブラックを重量比8:1の割合で混合し、この混合粉末9部にバインダとしてNメチルピロリドンに溶解したポリブ

ッ化ビニリデン1部を加え混練してスラリー状にした。
【0031】次いで、集電体箔として30 μm 厚のアルミニウム箔にスラリーを均一に塗布し、乾燥後集電体箔が変形しない程度に圧延を行い分極性電極層が100 μm 厚の電極体を得た。得られた電極体の集電体箔とアルミリード端子の羽子板を溶接にて接続させ、その羽子板上には、ポリイミド製の粘着テープを貼り付けた。

【0032】次いで、一対の電極体の間に50 μm 厚のセパレータを配置し、渦巻き状に所定の径になるまで巻き取ることで巻回素子を作製した。この巻回素子は、150℃での乾燥後、有底円筒型の金属ケースに収納し、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート

を0.7mol/lの濃度でプロピレンカーボネートに溶解させることによって調製した電解液を滴下し、ガスケットを介して封口して巻回型電気二重層キャパシタを作製した。
【0033】(比較例)実施例と同様に、活性炭粉末の昇温脱離測定を行い一酸化炭素および二酸化炭素の脱離量を測定した結果を表1に(比較例1~4)に示した。比較例1~4の活性炭粉末を用いて実施例と同条件で巻回型電気二重層キャパシタを作製した。実施例1~1

0、比較例1~4で作製した巻回型電気二重層キャパシタ各100個を70℃の恒温槽中、印加電圧2.8Vで1000時間、通電試験を行い、1000時間、通電試験後の静電容量変化率と金属ケースが破裂している不具合品の数を調べた結果を表1に示す。

【0034】表1より、比較例1~4の活性炭粉末を用いた電気二重層キャパシタでは、70℃, 2.8V、1000時間で電圧印加試験後に金属ケースが破裂する不具合が発生した。しかし、実施例1~10では、電圧印加試験後では、金属ケース破裂等の不具合は発生しておらず、また静電容量の変化率も小さくなっていることがわかる。

【0035】ここで、表1の例では、一酸化炭素と二酸化炭素の発生総量が1250 $\mu\text{mol/g}$ 以下であり、かつ一酸化炭素の発生量が1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下であり、かつ二酸化炭素の発生量が250 $\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いた場合の例である。ここで、各関係には相関があるので、一酸化炭素の発生量が1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いた場合、あるいは二酸化炭素の発生量が250 $\mu\text{mol/g}$ 以下の活性炭粉末を用いた場合においても、同様の効果が得られる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、不活性ガス気流下で昇温に伴い発生するガス成分を検出する昇温脱離法におい

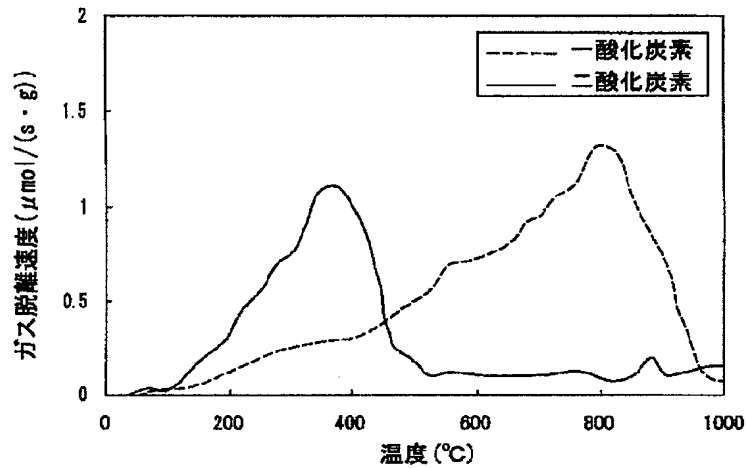
て、1000℃まで昇温することで発生する一酸化炭素の発生量が1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下あるいは発生する二酸化炭素の発生量が250 $\mu\text{mol/g}$ 以下、または発生する一酸化炭素と二酸化炭素の発生総量が1250 $\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする活性炭粉末を採用し、この活性炭粉末、導電材およびバインダからなる分極性電極層を金属箔上に塗布したシート状分極性電極を用いて電気二重層キャパシタを作製することで、キャパシタ内部に発生するガス量を抑えることができ、長期信頼性に優れた電気二重層キャパシタを提供すること

【図面の簡単な説明】

【図1】活性炭粉末の昇温脱離特性を示す図。

*

【図1】



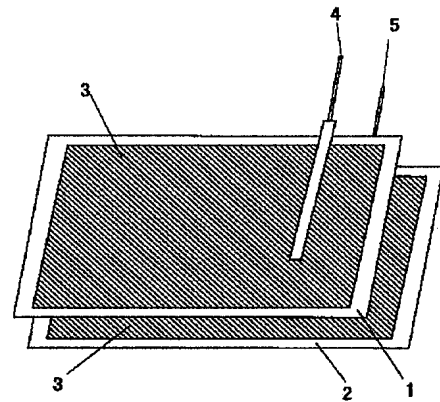
*【図2】電気二重層キャパシタ素子の説明図。

【図3】図2の電気二重層キャパシタ素子を用いた巻回型電気二重層キャパシタの断面図。

【符号の説明】

- 1 正極集電体箔
- 2 負極集電体箔
- 3 分極性電極層
- 4 正極リード端子
- 5 負極リード端子
- 6 ガasket
- 7 絶縁シート
- 8 ケース

【図2】



【図3】

